



УДК 662.613

**АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ
ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ СИНТЕЗ ГАЗА****ANALYSIS OF PERSPECTIVE METHODS OF GAS
SYNTHESIS DEMERCURIZATION**

Степанов Дмитрий Николаевич, магистрант каф. «Тепловые электрические станции», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 5. E-mail: 79126626654@yandex.ru, Тел.: +7(912)662-66-54

Рыжков Александр Филиппович, д-р. техн. наук, профессор каф. «Тепловые электрические станции», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 5.

Dmitry N. Stepanov, Master student, Department «Heat power plants», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Sofyi Kovalevskoy street, 5, Ekaterinburg, Russia. E-mail: 79126626654@yandex.ru, Ph.: +7(912)662-66-54

Aleksandr F. Rijkov, Doctor Sc., Prof., Department «Heat power plants», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Sofyi Kovalevskoy street, 5, Ekaterinburg, Russia.

Аннотация: Ртуть является наиболее опасным представителем среди токсичных металлов. Превышение дозы облучения ртутью свыше 0,1 мкг/кг массы тела/день может привести к возникновению неврологических эффектов от воздействия ртути во время развития плода и раннего детства. Однако, ртуть не только оказывает негативное влияние на окружающую среду, но и вызывает коррозию проточной части газовой турбины на электростанциях следующего поколения таких как парогазовые установки с внутрицикловой газификацией (ПГУ-ВЦГ или IGCC). С термодинамической точки зрения наиболее эффективной является демеркуризация при высокой температуре синтез-газа. Однако, на данный момент нет проверенных технологий удаления ртути при высокой температуре.

Abstract: Mercury is the most dangerous representative among toxic metals. Exceeding the dose of mercury exposure above 0.1 µg/kg body weight/day can lead to neurological effects from exposure to mercury during fetal development and early childhood. However, mercury not only has a negative impact on the environment, but also causes corrosion of the flowing part of the gas turbine at next-generation power plants such as combined cycle gasification plants (IGCC). From the thermodynamic point of view, demercurization at high temperature of the syn-gas is the most effective. However, at the moment there are no proven mercury removal technologies at high temperature.

Ключевые слова: ртуть; демеркуризация; активированный уголь; пропитанный биоуголь.

Keywords: mercur; demercurization; activated carbon; impregnated biochar.

ВВЕДЕНИЕ

Ртуть является наиболее опасным представителем среди токсичных металлов из-за ее летучести, стойкости и биоаккумуляции в окружающей среде в виде метилртути ее неврологического воздействия на здоровье человека. В настоящее время угольные котлы являются крупнейшим источником ртути в Соединенных Штатах, выпуская примерно 50 тонн ртути в год или около одной трети от общей антропогенной эмиссии [1]. В Канаде из антропогенных источников ежегодно выделяется 8 тонн ртути, причем, на угольные электростанции приходится 34% от общего объема выбросов [2].

Ртуть в углях обычно встречается в сочетании с пиритом (FeS_2) и ртутной рудой (HgS), а также ртуть может образовывать соединения с органическими составляющими угля. При высоких температурах сжигания соединения ртути, содержащиеся в углях, практически полностью разлагаются, с образованием атомарной ртути, и переходят в газообразное состояние (температура фазового перехода жидкость/газ для ртути составляет 356.66 °C) и, в конечном счете, выбрасываются в атмосферу с уходящими газами или концентрируется на негорючих частицах.

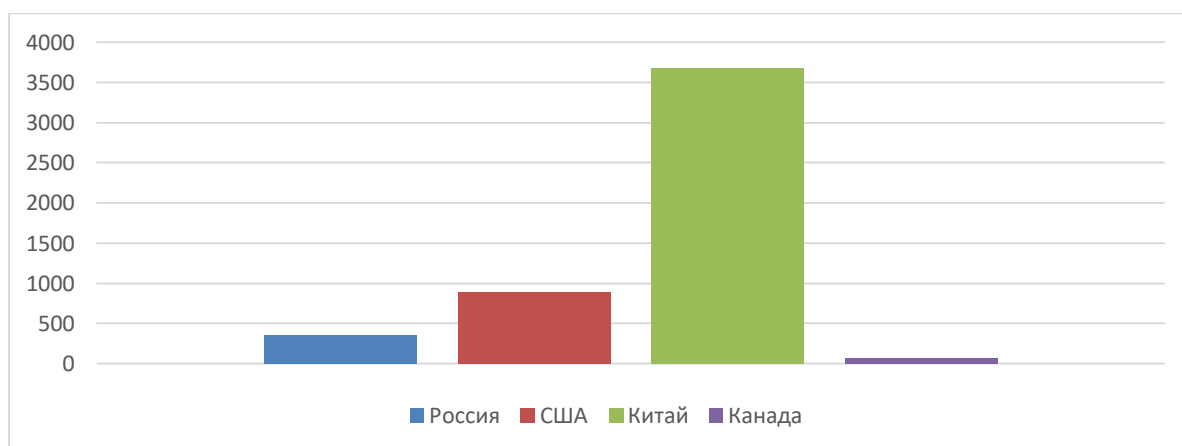


Рис. 1. Объемы добычи угля за 2013 год, млн.т.

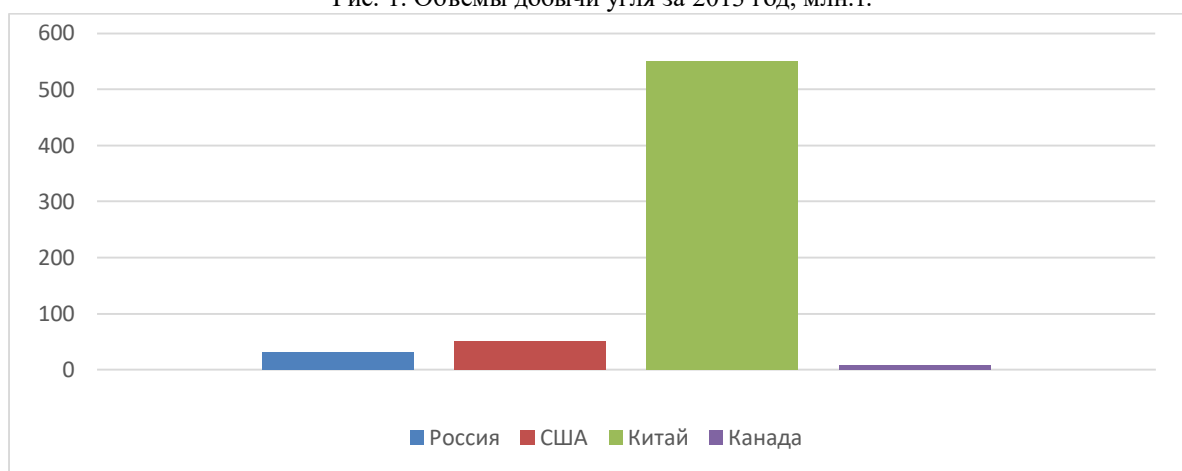


Рис. 2. Оценочные объемы выбросов ртути, т/год.

Цель работы – оценочное определение объема выбросов ртути в теплоэнергетике и выбор наиболее перспективного метода демеркуризации син-газа при высокой температуре.

Для достижения поставленной цели надо решить следующие задачи:

- 1) проанализировать данные открытых источников по объемам добычи угля;
- 2) провести анализ существующих и разрабатываемых методов улавливания ртути;

ОЦЕНОЧНЫЕ ОБЪЕМЫ ВЫБРОСОВ РТУТИ

Для таких стран, как Россия и Китай отсутствуют точные данные по ежегодным выбросам ртути, однако возможно провести приблизительную оценку. Согласно статистическим данным British Petroleum (ныне – BP) в 2013 году был добыт следующий объем угля, а именно: в Российской Федерации – 347.1 млн. т, в США – 892.6 млн. т, в Канаде – 69.5 млн. т, в Китае – 3680.0 млн. т., что в процентном соотношении составляет 4.3%, 12.9%, 0.9% и 47.4% соответственно [3]. Принимая во внимание эти данные, можно предположить, что в России выбрасывается около 30 т. ртути/год, а в Китае – 550 т. ртути/год.

АНАЛИЗ МЕТОДОВ УЛАВЛИВАНИЯ РТУТИ

Диапазон технологий значительно варьируется и включает в себя решения на основе активированных углей, летучей золы, цеолитов, серы, аммиака, катализаторов, коронного разряда, регенерируемых сорбентов и локально-генерируемых сорбентов [5]. Основываясь на текущем состоянии разработки, впрыскивание сорбента, сухая сероочистка и очистка угля имеют наибольший потенциал для улавливания Hg. Технология ввода сорбента может быть внедрена на большинстве станций и предлагает широкий подход к демеркуризации. На данный момент наиболее перспективным сорбентом представляется активированный уголь.

Активированный уголь может производиться из ископаемого угля (весь коммерческий активированный уголь) и из биомассы (биоуголь). За последние годы проводилось множество исследований эффективности обоих типов активированного угля. Си-Хиун Ли и Юнг-Ок Парк пришли к выводам, что присадка серы может как увеличивать эффективность поглощения ртути (в случае активированного угля с большим диаметром пор), так и уменьшать (угли с малым диаметром пор); а также при повышении

температуры газа до 70 °С эффективность улавливания ртути увеличивалась, дальнейшее повышение температуры до 140 °С приводило к значительному снижению эффективности (рисунок 3) [6].

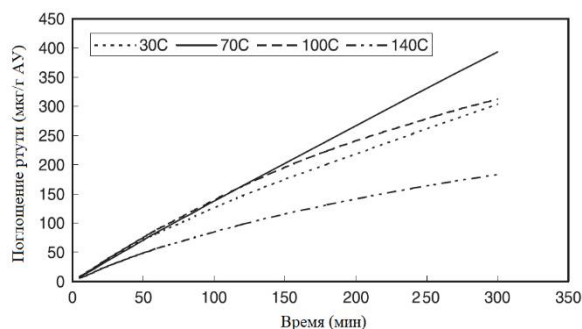
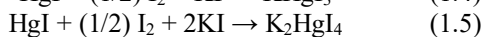
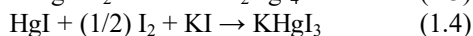
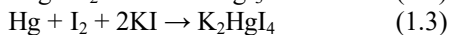
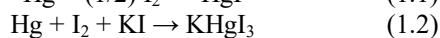
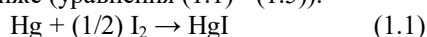


Рис. 3. Эффективность поглощения ртути активированным углем, пропитанным серой, в зависимости от температуры.

М. Де и другие провели сравнение различных пропитывающих веществ на основе галогенидов. В ходе исследования было установлено, что пропитанный иодидом калия, активированный биоуголь показал 100% эффективность удаления ртути на всем протяжении исследования адсорбции [4]. Возможные реакции, с помощью которых образуются иодиды на поверхности, приведены ниже (уравнения (1.1) - (1.5)).



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из объемов выбросов ртути можно сделать вывод, что сокращение выбросов ртути является важной задачей.

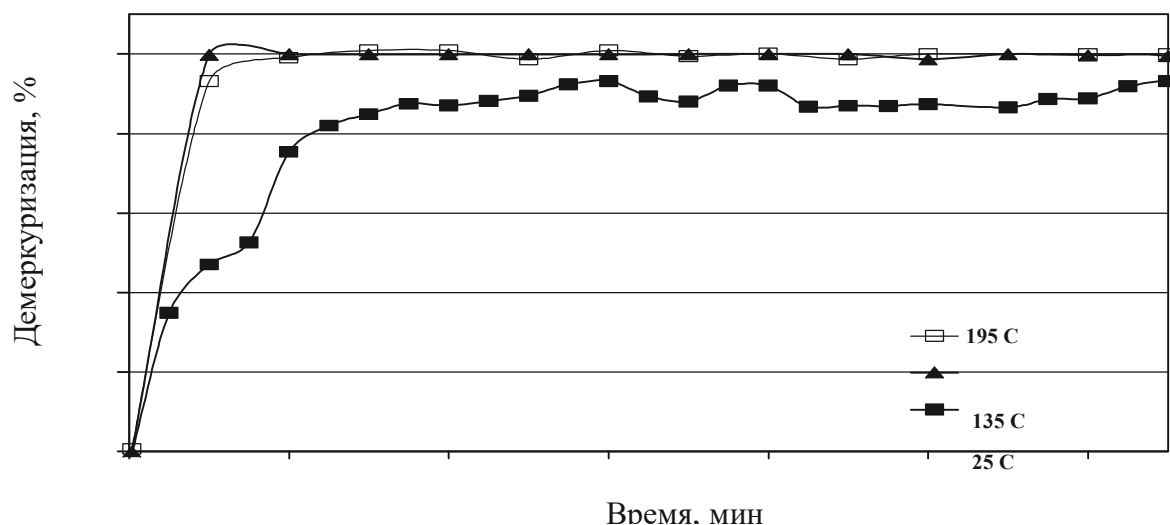


Рис. 4. Влияние температуры на эффективность удаления ртути активированным углем 0,1KI-AУ

Пропитанный иодидом калия активированный уголь показал 100% эффективность удаления ртути даже при 195 °С, что делает его перспективным сорбентом для демеркуризации синтез-газа на ПГУ-ВЦГ при более высокой температуре.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- [1] J.H. Pavlish, E. A. Sondreal, M. D. Mann, E. S. Olson, K. C. Galbreath, D. L. Laudal, S. A. Benson Status review of mercury control options for coal-fired power plants [Текст] / J.H. Pavlish, E. A. Sondreal, M. D. Mann, E. S. Olson, K. C. Galbreath, D. L. Laudal, S. A. Benson // Fuel Processing Technology 82 (2003) 89–165
- [2] M. De, R. Azargohar, A. K. Dalai, S. R. Shewchuk Mercury removal by bio-char based modified activated carbons [Текст] / M. De, R. Azargohar, A. K. Dalai, S. R. Shewchuk // Fuel 103 (2013) 570–578
- [3] BP, Statistical Review of world energy, 2014
- [4] National Research Council, Toxicological Effects of Methyl Mercury, National Academy Press, Washington, DC, 2000, August, Library of Congress Card Number 00-108382
- [5] R. Chang, The development of cost effective mercury control sorption processes, Proceedings of Air Quality II: Mercury, Trace Elements, and Particulate Matter Conference / R. Chang // McLean, VA, Sept. 19 – 21, 2000, Paper A4-2
- [6] Si-Hyun Lee, Young-Ok Park Gas-phase mercury removal by carbon-based sorbents [Текст] / Si-Hyun Lee, Young-Ok Park // Fuel Processing Technology 84 (2003) 197– 206